Über die Kaustifizierung der Alkalisulfate mit Strontiumhydroxyd

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Martin Luther-Universität

Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Ulrich Kroker

aus Halle

H a l l e

1938

Buchdruckerei und Verlag Wilhelm Hendrichs, Halle (Saale)

1. Berichterstatter: Dr. habil. H. Stamm.

2. Berichterstatter: Prof. Dr. K. Ziegler.

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Juni 1938.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Ätznatron und Ätzkali werden von der chemischen Industrie in außerordentlich großen Mengen verbraucht. Die Seifenindustrie benötigt Ätznatron zur Herstellung der harten Natronseifen. Zur Darstellung von Phenol-, Naphtol-, Resorcin-, Alizarin- und anderen Schmelzen aus den Sulfosäuren, von Indigo aus dem Phenylglycin sind ebenfalls ungeheure Mengen an Ätznatron erforderlich. Weitere Großverbraucher stellen die Textilindustrie, die die Mercerisierung der Baumwolle mit Natronlauge durchführt, sowie die Viskoseseide- und Zellwollindustrie dar, deren Bedarf in den letzten Jahren durch die Umstellung der Textilindustrie auf heimische Stoffe in stärkstem Maße gestiegen ist. Die Viskoseseideindustrie braucht das Ätznatron, um die Zellulose mit Schwefelkohlenstoff in Zellulosexanthogenat, kurz „Viskose" genannt, zu überführen. Endlich wird Ätznatron dazu benutzt, aus Holz durch Kochen mit Natronlauge sogenannten „Natronzellstoff" zu erhalten. —

Ätzkali findet seine Hauptverwendung in der Seifenindustrie zu weichen Seifen, ferner in der Teerfarbenindustrie für Kalischmelzen und endlich zur Herstellung von Kalisalzen.

Die Darstellung der Ätzalkalien erfolgt z. Z. fast ausschließlich durch Elektrolyse der Alkalichloride. Die anfallende Lauge kann jedoch, da sie chlorhaltig ist, nicht für alle Zwecke Verwendung finden.

Eine Gewinnung von Ätzalkalien durch Elektrolyse von anderen Alkalisalzen, z. B. von Sulfaten, ist technisch nicht verwertbar, da nur sehr verdünnte Laugen erhalten werden. Auch das Quecksilberverfahren zur Darstellung von Ätzalkali, das technisch reine Laugen liefert, ist aus dem eben angeführten Grunde auf die Alkalichloride angewiesen. Es hat deshalb nie auch an Versuchen gefehlt, Verfahren ausfindig zu machen, um aus anderen vorhandenen Alkalisalzen auf rein chemischem Wege Ätzalkali zu gewinnen.

So wurde vorgeschlagen, Natriumsulfat im Quarzrohr auf mindestens 400° zu erhitzen und mit Wasserdampf beladenen Wasserstoff darüber zu leiten, wobei unter Schwefelwasserstoffentwicklung Natriumhydroxyd gebildet wird[1]). Nach einem älteren Patent[2]) kann man Ätznatron durch Filtrieren von Natriumsulfid über Natriumferrit gewinnen, wobei gemäß der Gleichung

$$Na_2Fe_2O_4 + 4H_2O + 4Na_2S = Na_2Fe_2S_4 + 8NaOH$$

Ätznatron gebildet wird. Da die Regeneration des Natriumferrits Schwierigkeiten bereitet, ist auch angeregt worden, Natriumsulfid in Lösung mit den Oxyden von Zink, Kupfer, Eisen umzusetzen. Ein weiteres Verfahren geht von Natriumaluminat aus, das man aus Natriumsulfat und Aluminiumoxyd gewinnt und den Hauptteil (80%)

1) Kaiser, DRP. 352714 (1920)
2) The Soda Improvement Company Limited in London DP. 58399. (1891)

mit frisch gefälltem Aluminiumhydroxyd, den Rest mit Calciumoxyd kaustiziert[1]). Wieder andere Verfahren beruhen auf der Bildung von Alkalicyanid aus Sulfat und Kohle unter Einwirkung von Stickstoff bei hohen Temperaturen und der dann folgenden Verseifung des Reaktionsproduktes zu Ätzalkali und Ammoniak.[2]) Zur Darstellung von Ätzkali wird weiter angegeben, aus Kaliumsulfat und Erdalkaliformiat Kaliumformiat zu bilden, dieses durch Erhitzen in Kaliumoxalat zu überführen, und dieses wieder mit Erdalkalihydroxyd zu KOH und Erdalkalioxalat umzusetzen, aus dem dann mit Schwefelsäure die Oxalsäure in Freiheit gesetzt werden kann.[3]) In neuer Zeit ist auch wieder das bereits von Le Chatelier[4]) und von Kessler[5]) angeregte Kiflu-Verfahren zur Darstellung von Ätznatron, das durch die Gleichungen:

I Reneration: $Ca\,F_2 + 2\,Na\,Cl + Si\,F_4 + (Säure) = Na_2\,Si\,F_6 + Ca\,Cl_2 + (Säure)$

II. Aufspaltung: $Na_2\,Si\,F_6 + Wärme = 2\,Na\,F + Si\,F_4$

III. Umsetzung: $2\,NaF + Ca\,(OH)_2 = 2\,NaOH + CaF_2$

charakterisiert wird, von neuem aufgegriffen worden.[6]) Ein ebenfalls Flußspat verwendendes Verfahren ist in Rußland patentiert worden.[7]) Nach diesem wird Flußspat mit Glaubersalz verschmolzen und das gebildete Natriumfluorid nach dem Herauslösen durch Wasser mit Calciumoxyd behandelt.[8]) So groß die Zahl der vorgeschlagenen Verfahren nun aber auch ist, so hat die Mehrzahl derselben keine technische Bedeutung erlangt.

Einfacher und technisch leichter durchführbar könnte die Darstellung der Aetzalkalien durch die seit langem bekannte Umsetzung der Alkalisulfate mit den Erdalkalihydroxyden erscheinen. Schon vor fast 150 Jahren hat man versucht, durch Umsetzung von Glaubersalz mit Aetzkalk Natriumhydroxyd zu erhalten, um daraus Soda zu gewinnen.[9]) Man stellte aber bald fest, daß die Zersetzung des Natriumsulfates nur sehr unvollständig erfolgt. Ein besseres Resultat glaubte Hunter[10]) durch Kochen unter Druck zu erreichen. Hill[11]) stellte demgegenüber fest, daß man auch bei Anwendung von

1) P. Tschekin u. Penjakow (C. 1926, II, 1169) Journ. f. chem. Ind. (russ) 2, 664–665.)
2) A. Mentzel, C. 1932, II, 267; FP 721875 (1931), C. 1932, I, 117, FP 38940 (1930) FP 690680.)
3) C. 1934, I, 3782, FP 759216 (1933).
4) EP. 413 (1858).
5) FP 20840 (1858).
6) Wagner, Chem. Fabrik 5, 173 (1932).
7) Russ. Patent 23371 (1930).
8) L. A. Jljinski, C. 1932, II, 755.
9) Delius 1789.
10) EP 1011. (1865)
11) Chem. News, 27, 156.

Druck immer noch eine nur sehr geringe Ausbeute an Aetznatron erhält: gegenüber 1% Aetznatron beim Kochen ohne Ueberdruck erhielt er bei ca. 3 atm. nur 6%, bei 13 atm. 13% des Sulfates als Aetznatron. Im Jahre 1871 patentierte Tessié du Motay dieses Verfahren nochmals[1] und behauptete, bei 2–20 atm. Druck 75 bis 80% des Sulfates umsetzen zu können. Reiss[2] prüfte diese Angaben und fand übereinstimmend mit Hill, daß man in jedem Falle bis zu 5 atm. Druck immer nur eine ganz geringe, praktisch unverwertbare Umsetzung erhält. Bei Versuchen bei gewöhnlichem Druck, die er auf 3,76 bezw. 0,31 g NaOH in 100 ccm Lösung anlegte, erhielt er nur 6,55 bezw. 28,8% Ausbeute, was in der Endlauge einer Konzentration von 0,25 bezw. 0,11 g NaOH/100 ccm Lösung entspricht. Bei Anwendung von Hochdruck ergaben sich bei Versuchen, die auf 9,4; 5,63; 2,28 g NaOH/100 ccm Lösung angelegt waren, Ausbeuten von 3,1; 11,2; 31,7%, d. h. es fielen Endlaugen an mit 0,29; 0,63; 0,72 g NaOH/100 ccm Lösung. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen auch Bevan und Cross.[3]

Espenschied[4] läßt bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Kaliumsulfatlösung auf Calciumhydroxydlauge einwirken und erhält eine Umsetzung bis zu 40% der bei gewöhnlichen Temperaturen in Wasser löslichen Kaliumsulfatmenge, also eine etwa 2,8 g KOH in 100 ccm Lösung enthaltende Lauge.

Eine endgültige Klärung über die Möglichkeit der Kaustizierung von Natriumsulfat mit Calciumhydroxyd brachte schließlich B. Neumann durch eingehende Untersuchung des sich dabei einstellenden Gleichgewichtes.[5] Er stellte fest, daß die Ausbeute an NaOH bei dünnen Lösungen stark von der Temperatur abhängig ist, daß es dagegen bei konzentrierten Lösungen für die Ausbeute wenig ausmacht, ob man kocht oder nicht. Ebenso hat Anwendung von Druck, der nach verschiedenen Patenten ausschlaggebend sein sollte, keinen Einfluß auf die Ausbeute. In jedem Fall erhält man immer nur sehr dünne Laugen, im günstigsten Falle eine Natriumhydroxydkonzentration von 2,7 bis 7g/l und eine Ausbeute von höchstens 60%. Eine technische Verwertung dieses Verfahrens kommt danach nicht in Frage.

Aehnliches gilt von der Umsetzung von Kaliumsulfat mit Calciumhydroxyd, die durch I. Herold eine eingehende Behandlung erfuhr.[6] Er wies nach, daß die Ausbeuten an Alkalihydroxyd im Gegensatz zu den Annahmen älterer Autoren mit sinkender Temperatur zunehmen. Unter den von ihm ermittelten günstigsten Be-

1) FP 92312 (1871).
2) Polyt. Journ. 238, 69.
3) Polyt. Journ. 242 (1881) 137.
4) DP 55177 (1890).
5) Z. Elektrochem. 27 (1921) 114.
6) Z. Elektrochem. 11,417 (1905).

dingungen (mit an K_2SO_4 gesättigten Lösungen bei 0°) kommt man. (unter Bildung von Syngenit $K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$ als Bodenkörper) bei der Kaustifizierung zu einer Ausbeute von ca. 40% [1]

An Stelle von Aetzkalk ist auch mehrfach Bariumhydroxyd für die Kaustizierung der Alkalisulfate in Vorschlag gebracht worden [2]. Seine Anwendung erscheint besonders aussichtsvoll, weil infolge der Unlöslichkeit des Bariumsulfates mit einem praktisch vollständigen Umsatz gerechnet werden kann. Die technische Auswertung dieser Reaktion scheitert jedoch daran, daß Aetzbaryt nicht auf einfachem Wege darzustellen ist und insbesondere die Regeneration des entstehenden Bariumsulfates sich noch nicht technisch-ökonomisch hat gestalten lassen.

Schließlich ist auch die Verwendung von Strontiumhydroxyd zur Kaustizierung der Alkalisulfate mehrfach angeregt worden. Das Verfahren von Ungerer [3] sei durch folgende Gleichungen gekennzeichnet:

I. Darstellung von Na_2SO_4:

$$2\,NaCl + (NH_4)_2\,SO_4 = Na_2\,SO_4 + 2\,NH_4\,Cl$$

II. Umsetzung: $Na_2SO_4 + Sr(OH)_2 = SrSO_4 + 2\,NaOH$

III. Regenerationen: a) $SrSO_4 + NH_3 + CO_2 = SrCO_3 + (NH_4)_2SO_4$

b) $SrCO_3 = SrO + CO_2$

Auch Gray [4] wählt Strontiumhydroxyd zur Kaustizierung und führt das anfallende Strontiumsulfat mit Magnesiumkarbonat in thermisch mit Wasserdampf leicht zu dissociierendes Strontiumcarbonat über. F. Eichstädt [5] glüht äquivalente Mengen Natrium- und Strontiumsulfat mit Kohle und löst die Schmelze in Wasser. Die vor sich gehenden Reaktionen sind gekennzeichnet durch die Gleichungen:

$$SrSO_4 + Na_2\,SO_4 + 8\,C = SrS + Na_2S + 8CO$$

$$SrS + Na_2S + 2H_2O = Sr(OH)_2 + 2NaSH.$$

Das saure Natriumsulfid wird mit Schwefelsäure zersetzt und das entstandene Natriumsulfat mittels Strontiumhydroxyd in Aetznatron übergeführt. Angaben über Ausbeute und Konzentration der anfallenden Laugen, insbesondere auch über die technische Durchführbarkeit, werden von keinem der vorgenannten Autoren gemacht.

Erst O. Laue [6] gelang es, die Bedingungen aufzufinden, unter denen es möglich ist, Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd praktisch quantitativ umzusetzen und im Kaustizierungsprozeß selbst auch

---

1) vgl. Espenschied s. o.
2) A. Fuller EP 4357 (1819); Samuel EP 7873 (1838); G. Hofacker (Polyt. Journ. 169,76); Wagners Jahresber. f. 1863, 232; Hunter EP 2876 (1864;) Lyttle (EP 455 (1875); F. Eichstädt (DP 63164 (1890).
3) Wahners Jahresber. 1868, 201
4) AP 459688
5) DP 63164
6) Diss. Halle 1932.

Laugen hoher Konzentrationen zu gewinnen. Ermöglicht wurde dieser Erfolg durch das Studium der Eigenschaften des Strontiumsyngenits, der sich in dem Kaustizierungsprozeß bildet, und die Zerlegung dieses Prozesses in zwei durch die beiden Gleichungen

I. $K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + Sr(OH)_2 = 2\ SrSO_4 + 2\ KOH$
II. $2K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + 2\ KOH$

gekennzeichnete Arbeitsgänge. Es wird hiervon im folgenden noch ausführlicher die Rede sein.

In später durchgeführten Untersuchungen bestätigte G. Gallo [1]) der Strontiumhydroxyd in Wasser, das etwas mehr als das Zehnfache der Gewichtsmenge SrO beträgt, erhitzt und soviel Kaliumsulfat zugibt, daß der Strontiumhydroxydüberschuß etwa 2% über der theoretischen Menge bleibt, den quantitativen Umsatz, kommt dabei aber nicht über Konzentrationen der Laugen mit 8,9 g KOH und 6,5 g NaOH in 100 ccm Lösung hinaus.

Die vorliegende Arbeit hat zum Ziele, die Umsetzung der Alkalisulfate mit Strontiumhydroxyd einer eingehenderen Untersuchung zu unterziehen, die bereits vorhandenen Angaben in ihren wesentlichsten Punkten zu prüfen, insbesondere die Bedingungen aufzusuchen, unter denen mit optimaler Ausbeute Laugen genügend hoher Konzentrationen erhalten werden können, um eine technische Verwertbarkeit des Verfahrens zu rechtfertigen.

Ausführung der Versuche.

Ausgangsmaterial:

Die zu den Untersuchungen verwendeten Materialien: $Na_2SO_4 \cdot 10\ H_2O$, K_2SO_4, $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ waren durchgängig reinste, von störenden Verunreinigungen freie Präparate des Handels. Sie wurden vor Gebrauch sorgfältig analysiert, insbesondere auch der Wassergehalt genau bestimmt. Wo zur Erzielung höchster Konzentrationen die Anwendung von wasserfreien Na_2SO_4 oder $Sr(OH)_2$ erforderlich war, wurden die gegebenen Präparate sorgfältig entwässert. Das für die Umkehrversuche verwendete Alkalihydroxyd wurde auf Kohlensäure geprüft und der Gehalt durch Titration ermittelt. Um tatsächlich aequivalente Mengen Natriumhydroxyd und Strontiumsulfat aufeinander wirken zu lassen, wurde für die Versuche die dem Karbonat aequivalente Menge Strontiumsulfat als Ueberschuß zugegeben. Das Strontiumsulfat wurde, um ein möglichst feinpulveriges Produkt zu erhalten, in der Kälte aus Strontiumchlorid gefällt und der Niederschlag sofort abgetrennt, gut ausgewaschen und getrocknet.

---

1) C. 1936 II, 1039, Ann. Chim. applicata, 25, 620—28, (1935)

Apparatur:

Da es sich bei den vorliegenden Untersuchungen um die Darstellung möglichst hochkonzentrierter Laugen handelte, die, besonders in der Hitze, die meisten Materialien stark angreifen, wurden als Reaktionsgefäße Weithals — Rundkolben aus Feinsilber verwendet. Sie hatten einen Inhalt von ca. 400 ccm und waren durch Gummistopfen mit Rühraufsatz verschließbar.

Bis auf den Boden des Kolbens reichte ein ebenfalls aus Feinsilber bestehender Schaufelrührer, der für eine gute Durchmischung des verhältnismäßig schweren Bodenkörpers mit der Lösung sorgte und durch Paraffinöl gegen Außenluft abgedichtet war. Für die Versuche über 50° C wurde auf den Rühraufsatz seitlich noch ein Rückflußkühler aufgesetzt, der durch ein mit 50prozentiger Kalilauge beschicktes Péligotrohr abgeschlossen wurde. Der Kolben wurde für den Versuch in einen Thermostaten eingesenkt, um so dauernd auf der gewünschten Temperatur gehalten zu werden.

Nach Beendigung des Versuches wurde der Stopfen mit Rühraufsatz und Kühler gegen eine Glasfilternutsche ausgetauscht. Sodann wurde die Lösung vom entstandenen Bodenkörper durch umgekehrte Filtration mittels Luft, die zur Entfernung von Kohlendioxyd durch eine ca. 2 m lange Natronkalkschicht gesaugt wurde, in eine ebenfalls im Thermostaten befindliche Vorlage überführt.

Analyse:

Zur Analyse wurden den abgesaugten Laugen sowohl bei der Versuchstemperatur als auch nach der Abkühlung auf 20° C und Abtrennung dabei evt. noch sich ausscheidender Niederschläge mit einer durch ein Natronkalkrohr verschlossenen Pipette Proben entnommen, je nach Konzentration 5, 10 oder 25 ccm. Durch Titration mit entsprechender Salzsäure (0,1n 0,5n, 1,0n) wurde sodann die Gesamtalkalität (Alkalihydroxyd + Strontiumhydroxyd) (Indikator: Mischindikator Methylorange + Indigocarmin) und in der gleichen Probe nach dem Ansäuern mit Salzsäure das Sulfat durch Ausfällen mit Bariumchlorid-Lösung bestimmt.

Das in den Laugen gelöste Strontium wurde aus einer zweiten Probe mit Ammoniumkarbonat gefällt und der Niederschlag von Strontiumkarbonat nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure als Strontiumsulfat zur Wägung gebracht. Aus dem Piltrat vom Strontiumkarbonat oder einem aliquoten Teile desselben wurde das Alkali als Sulfat bestimmt.

Eine Kontrolle der so erhaltenen Analysenergebnisse war dadurch gegeben, daß die Summe der Konzentrationen (gerechnet in Aequivalenten pro Liter Lösung) an Alkali und Strontium, vermindert um die Sulfationenkonzentration, gleich der Gesamtalkalität sein

muß. Da zwischen den aus Gesamtalkalität, Strontium- und Sulfatgehalt errechneten und den analytisch gefundenen Alkaliwerten sich stets gute Uebereinstimmung ergab, wurde später auf die direkte Bestimmung des Alkalis verzichtet. Die Analyse wurde in diesen Fällen so geleitet, daß nach Ermittlung der Gesamtalkalität aus der gleichen Probe zunächst das Strontium wie oben als Carbonat und danach das Sulfat als Bariumsulfat abgeschieden wurde.

Die Umsetzung von Natriumsulfat mit Strontiumhydroxyd.

Die Untersuchungsmethode:

Die Ausführung der einzelnen Versuche geschah in folgender Weise:

In die beschriebenen Reaktionsgefäße wurden Natriumsulfat, Strontiumhydroxyd und Wasser in solchen Mengen eingeführt, daß bei vollständiger Umsetzung gemäß der Gleichung

$$Na_2SO_4 + Sr(OH)_2 = SrSO_4 + 2\ NaOH$$

eine Natronlauge von bestimmter Konzentration, in folgendem als „**Ausgangskonzentration**“ bezeichnet, entstehen würde. Die Versuchstemperaturen betrugen 25, 50, 75 und 100° C. Die dabei erzielten Versuchsergebnisse wurden, um vergleichbare Werte zu erhalten, sämtlich auf 20° C umgerechnet. Die Umrechnung geschah über die entsprechenden Dichten, die in den einzelnen Fällen jeweils bestimmt wurden: sind in einer Lösung bei der Temperatur t° a g NaOH in 100 ccm enthalten und betragen die Dichten bei t bezw. 20° d bezw. d_{20}, so ist der Gehalt der Lösung bei 20°:

a. $\frac{d_{20}}{dt}$ g NaOH in 100 ccm der Lösung.

Da zur Bestimmung der maximalen Ausbeute der Gleichgewichtszustand der Reaktion herbeigeführt werden muß, war es zur Kontrolle, daß dieser bei den verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen tatsächlich erreicht war, erforderlich, auch die umgekehrte Reaktion, die Umsetzung von Strontiumsulfat mit Natronlauge bis zur konstanten Hydroxydkonzentration, durchzuführen. Praktisch ausgeführt wurden solche Umkehrversuche nur bei höheren Konzentrationen (von etwa 26 g NaOH in 100 ccm Lösung an); bei niedrigeren Konzentrationen erscheint das Gleichgewicht so stark nach rechts verschoben, daß die Umsetzung im Sinne der Gleichung von (links) nach (rechts) praktisch als vollständig angesehen werden kann.

Das Ergebnis der Untersuchung.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt. Die erste Spalte gibt die laufende Nummer des Versuches, die zweite die Ausgangskonzentration in Mol pro Liter Lösung, die dritte diese Konzentration, umgerechnet auf g NaOH/100 ccm Lsg. an. In der vierten Spalte sind die Versuchstemperaturen angegeben. Die fünfte Spalte zeigt die tatsächlich erhaltenen Konzentrationen an Natriumhydroxyd in den bei der Umsetzung anfallenden Endlaugen, umgerechnet auf 20° C. Die sechste Spalte enthält die Ausbeuten an NaOH in % der Ausgangskonzentration. In der letzten Spalte sind zur Kenntlichmachung der Geschwindigkeit des Umsatzes für einige Versuchsreihen die Rührzeiten angeführt, die bei den einzelnen Versuchen angewandt wurden.

Wie die Tabelle zeigt, verläuft die Umsetzung bei allen Temperaturen bis zu 35 g NaOH/100 ccm Lsg. praktisch quantitativ. Bei niederen Temperaturen wird der Endzustand naturgemäß langsamer erreicht als bei hohen. Es wurde daher wegen der für einen vollständigen Umsatz notwendigen sehr langen Zeiten der Endzustand nicht überall streng abgewartet; die erreichten Werte bringen aber in jedem Falle deutlich genug zum Ausdruck, daß praktisch vollständiger Umsatz stattfindet.

Tabelle 1.

Nr.	Ausgangskonzentration ber. als NaOH		Temp.	Erhaltene NaOH-Konz. in	Ausbeute an NaOH in % der	Rührzeit
	g/100 ccm Lsg.	aeq/l Lsg.	°C	g/100 ccm Lsg. f. 20° C umger.	Ausgangskonz.	Std.
1.	0.40027	0.100	25	0.3807	95.15	25
2.	"	"	50	0.3940	98.43	50
3.	"	"	100	0.3966	99.60	3
4.	0.7945	0.19863	25	0.7472	94.04	6
5.	0.8046	0.20086	25	0.7534	94.14	24
6.	"	"	25	0.7800	97.20	48
7.	"	"	50	0.7794	97.13	36
8.	0.8008	0.20016	75	0.7871	98.28	48
9.	"	"	100	0.7825	97.71	24
10.	2.0183	0.50226	25	1.9194	95.32	5
11.	"	"	25	1.9285	96.58	5
12.	"	"	25	1.9422	96.45	48
13.	"	"	50	1.9869	98.67	90
14.	2.0045	0.50104	75	1.9806	98.80	90
15.	"	"	100	1.9718	98.36	20
16.	4.0483	1.0120	25	3.8850	96.93	5
17.	"	"	25	3.9480	97.38	37
18.	4.0625	1.0154	50	3.9778	97.91	40
19.	4.0124	1.0028	75	3.9670	98.59	60
20.	"	"	100	3.8856	96.84	15

daß praktisch kein Umsatz mehr stattfindet. Bei einer Ausgangskonzentration von 30 g NaOH/100 ccm Lsg. z. B., wie sie in Versuch 34 zur Anwendung gelangte, ist die Menge des zu dem Na_2SO_4 und $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ zuzusetzenden Wassers bereits geringer als das von den beiden Komponenten gebundene Kristallwasser. Es wurden infolgedessen nur wenige Tropfen Lauge erhalten. Das ändert sich sofort, wenn man mit der Temperatur über den Schmelzpunkt des $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ (32,38° C) hinausgeht; bei weiterer Temperatursteigerung wird schließlich in kurzer Zeit quantitativer Umsatz erzielt. (Vers. 34 – 40)

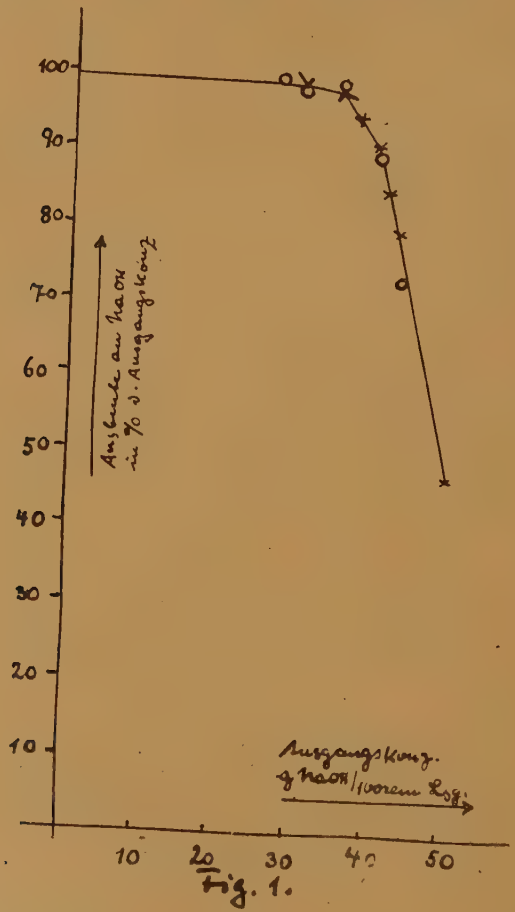

Fig. 1.

Ein solcher praktisch quantitativer Umsatz findet jedoch nur statt bis zu einer Laugenkonzentration von ca 35 gNaOH in 100 ccm Lösung. (Vers. 41,42)

Werden die Versuche auf noch höhere Konzentrationen als 35 g/100 ccm Lsg. angelegt, so nimmt die Konzentration der anfallenden Endlaugen nach Erreichung eines Maximums mit 36 g NaOH/100 ccm Lsg. bei einer Ausgangskonzentration von 40g/100 ccm Lsg. (Vers. 43,44), wieder ab; das Gleichgewicht verschiebt sich in rasch zunehmenden Maße nach der linken Seite der Umsetzungsgleichung (Vers. 43 – 50) (Fig. 1).

Die erhaltene Endkonzentration wird auch durch einen Ueberschuß an $Sr(OH)_2$ nicht merklich verändert, wie man aus Vers. 49 ersieht, der mit einem 25% igen Ueberschuß durchgeführt wurde.

In **Tabelle 2** sind noch einmal die Analysenergebnisse der Endlaugen angeführt, die bei 100° erhalten und auf 20° gekühlt wurden. Sie zeigen, daß das Gleichgewicht bei den höheren Temperaturen bereits in kurzer Zeit, (nach 5 – 6 Std.), erreicht war. Bei den höchsten Konzentrationen sinkt die Ausbeute jedoch mit Steigerung der Ausgangskonzentrationen außerordentlich stark. Während bei einer Ausgangskonzentration von 43 g NaOH in 100 ccm noch 80% Ausbeute erhalten werden, sank diese bei einem auf ca 50 g NaOH/100 ccm angelegten Versuch, trotz der für die hohe Temperatur langen Rührzeit von 12 Std., in der der Endzustand hätte erreicht werden müssen, auf etwa 47% der Ausgangskonzentration herab. Wie weit dieses letzte Ergebnis tatsächlich einem Endzustand entspricht oder darauf zurückzuführen ist, daß eine weitgehende Verkrustung der Reaktionsmassen eintritt, muß hier allerdings dahingestellt bleiben. Für eine praktische Anwendung kommt diese Ausgangskonzentration jedenfalls kaum mehr in Frage.

Tabelle 2.

Nr.	Ausgangskonzentration ber. als NaOH		Gesamtalkalität	Gefundene NaOH-Konzentration		Rührzeit
	Mol/1 Lsg	g/100ccm Lsg	Aeq/1 Lsg	Mo l/ Lsg	g/100ccm Lsg	(Std.)
1.	6.1903	24.767	6.1060	6.0905	24.368	13
2.	7.4980	30.000	7.4118	7.4031	29 595	5
3.	8.7473	35.000	8.4758	8.4475	33.798	3.5
4.	„	„	8.5767	8.5564	34.234	7
5.	9.3726	37.500	8.8744	8.8460	35.393	8
6.	9.9975	40.00	9.1840	9.1256	36.513	5
7.	10.3724	41.50	8.7823	8.7586	35.043	6
8.	10.7473	43.00	8.5856	8.5140	34.065	3
9.	„	„	8.6328	—	—	8
10.	„	„	8.6199	8.5639	34.265	13.5
11.	„	„	8.6198	8.5800	34.329	18
12.	12.517	50.08	5.9246	5.8702	23.481	19

Umkehrversuche.

Um zu prüfen, daß, von diesem letzten Versuch abgesehen, die bei diesen hohen Konzentrationen erreichten Laugenkonzentrationen tatsächlich einen Endzustand darstellen, wurden für die Ausgangskonzentrationen von 26,73 bis 43,00 g NaOH 100 ccm Lsg. (entspr. 6,6808 bis 10,7473 Mol 1 Lsg) Umkehrversuche angestellt, also der Umsatz nach der Gleichung

$$Na_2SO_4 + Sr(OH)_2 = 2NaOH + SrSO_4$$

in der Richtung von rechts nach links geprüft.

Reines Natriumhydroxyd und frisch gefälltes Strontiumsulfat wurden in aequivalenten Mengen mit soviel Wasser versetzt, als der Ausgangskonzentration der in umgekehrter Richtung angesetzten Versuchen entspricht. Die Versuche wurden sämtlich bei 100° C und einer Rührzeit von 45 Stdn. durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 zusammengefaßt. Die erste Spalte gibt an, von welcher Konzentration an NaOH in Mol 1 Lsg. bei den Umkehrversuchen ausgegangen wurde, bezw. welches die zu erwartenden Natriumhydroxydkonzentrationen bei der vollständigen Umsetzung des Natriumsulfates sind; zugleich sind diese Konzentrationen in g 100 ccm Lsg. angegeben. Die zweite Spalte gibt die gefundenen NaOH-Konzentrationen der Laugen der Umkehrversuche wieder und die dritte Spalte die aus Natriumsulfat gebildete Natriumhydroxydmenge an, beide Konzentrationen sowohl in Mol 1 Lsg. als auch in g 100 ccm Lsg.

Tabelle 3.

Ausgangskonzentration an NaOH		Umkehrversuche Erhaltene NaOH-Konzentration		Darstellungsversuche Erhaltene NaOH-Konzentration	
a	b	a	b	a	b
in Mol/1 Lsg	in g 100 ccm Lsg	in Mol 1 Lsg	in g 100 ccm Lsg	in Mol 1 Lsg	in g 100 ccm Lsg
6.1903	24.76	—	—	6.1110	24.45
6.6808	26.73	6.6808	26.73	—	—
7.4980	30.0	7.3232	29.30	7.4805	29.73
8.7478	35.0	8.6628	34.66	8.5104	34.05
9.9975	40.0	8.9102	35.65	9.0678	36.28
10.7473	43.0	8.8902	35.57	8.5802	34.33

Die Umkehrversuche zeigen, daß das Gleichgewicht bis zu Konzentrationen von etwa 35 g NaOH 100 ccm Lsg. vollständig nach rechts verschoben ist; sie zeigen im besonderen, daß oberhalb dieser Konzentration nach Durchlaufen eines Maximums mit etwa 35,7 g NaOH 100 ccm Lsg. ein Absinken der Konzentration eintritt. Die Ergebnisse zeigen eine befriedigende Uebereinstimmung mit

den zur Darstellung von Natriumhydroxyd angesetzten Versuchen und beweisen damit, daß das Gleichgewicht auch bei den direkten Versuchen praktisch erreicht war.[1] —

Die Strontium- und Sulfatkonzentrationen in den bei der Umsetzung anfallenden Laugen.

Bei den bisherigen Feststellungen ist zunächst der Gehalt der bei der Umsetzung von Natriumsulfat mit Strontiumhydroxyd entstehenden Laugen an Strontium- und Sulfationen unberücksichtigt

Tabelle 4.

Nr.	NaOH-Konzentration der Lauge in Mol/1 Lsg. bei Vers.-Temp.	NaOH-Konzentration der Lauge in Mol/1 Lsg. umger. auf 20° C	Temp. °C	Sr-Konzentration in der Lauge v. Versuchstemp. Mol/1 Lsg.	SO_4-Konzentration in der Lauge v. Versuchstemp. Mol/1 Lsg.
1.	0.0951	0.0952	25	0.00226	0.00230
2.	0.1948	0.1950	„	0.00314	0.00319
3.	0.4846	0.4854	„	0.00312	0.00850
4.	0.9840	0.9855	„	0.00423	0.01528
5.	1.9724	1.9760	„	0.00625	0.03767
6.	0.0975	0.0985	50	0.00125	0.00216
7.	0.1928	0.1949	„	0.00194	0.00314
8.	0.4912	0.4966	„	0.00329	0.00511
9.	0.9825	0.9942	„	0.00482	0.00992
10.	1.9885	2.0141	„	0.00795	0.01969
11.	4.8255	4.8935	„	0.0238	0.05115
12.	7.1385	7.2358	„	0.04159	0.13635
13.	0.0934	0.0956	75	0.00107	0.00226
14.	0.1932	0.1979	„	0.00168	0.00360
15.	0.4830	0.4970	„	0.00317	0.00586
16.	0.9672	0.9917	„	0.00403	0.00949
17.	1.9334	1.9843	„	0.00876	0.01986
18.	4.5447	4.6683	„	0.02058	0.05778
19.	7.2806	7.4267	„	0.0425	0.11930
20.	0.0960	0.0989	100	0.0010	0.00302
21.	0.1905	0.1956	„	0.00157	0.00329
22.	0.4798	0.4928	„	0.00253	0.00665
23.	0.9439	0.9712	„	0.00305	0.01610
24.	1.9085	1.9690	„	0.00553	0.02330
25.	4.5804	4.7206	„	0.01916	0.06167
26.	6.0339	6.1809	„	0.02417	0.07276
27.	7.2454	7.4293	„	—	0.12830
28.	8.2770	8.4052	„	0.04203	0.26878
28a.		8.5103	„	0.04257	0.27186
29.		8.7826	„	0.05395	0.27135
30.		8.8901	„	0.05503	0.22013
31.		9.0637	„	0.05292	0.22336

1) vgl. die nach Tab. 3 in Fig. 1 durch Kreise bezeichneten Werte.

geblieben. Die Untersuchung der Laugen nach dieser Richtung hin führte zu den in Tabelle 4 und Figur 2 dargestellten Ergebnissen, in der als Abszisse die NaOH-Konzentration in Mol/1 Lsg., als Ordinate der Logarithmus der molaren Strontium- bezw. Sulfatkonzentration aufgetragen sind.

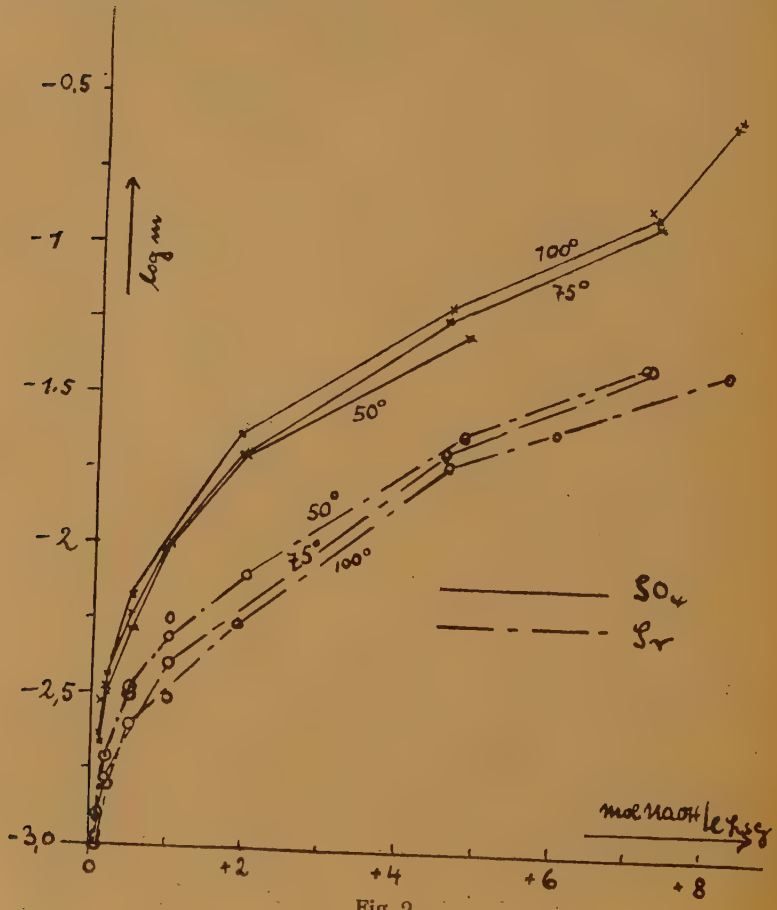

Fig. 2

Sowohl der Strontium- als auch der Sulfationengehalt der Laugen nimmt danach bei allen Versuchstemperaturen mit steigender Natriumhydroxydkonzentration zu. Temperaturerhöhung bedingt bei allen Laugenkonzentrationen bezüglich der Sulfationenkonzentration eine nur geringe Zunahme, bezüglich der Strontiumionenkonzentration eine ebentalls nur geringe Abnahme.

Beim Abkühlen der Laugen auf Zimmertemperatur (20° C) scheidet sich, besonders aus den konzentrierten Lösungen, ein

Bodenkörper aus, der vornehmlich, aus Strontiumhydroxyd besteht, daneben aber auch geringere Mengen Sulfat enthält. Die von diesem Bodenkörper abgetrennte Lauge hat infolgedessen einen Strontiumgehalt, der bedeutend geringer ist als der der heißen Lauge; er beträgt bei den für die Praxis vor allem in Frage kommenden konzentrierten Laugen (ca. 8,4 – 9 Mol NaOH/1 Lsg. entspr. 33,6 – 36 g NaOH/100 ccm Lsg.) im Mittel etwa 0.012 Mol. Strontium im Liter gegenüber ca. 0.054 Mol in der entsprechenden Lauge bei 100°, d. h. die auf 20° abgekühlte ca. 8,4 – 9 fach normale Lauge enthält, wenn man den Strontiumgehalt als $Sr(OH)_2$ in g berechnet, weniger als $^1/_2$ % des Natriumhydroxydgehaltes. Die folgende Tabelle 5, in der die einzelnen Versuche die gleiche Nummer tragen wie die korrespondierenden Versuche in Tabelle 4, gibt die NaOH-, Strontiumionen- und Sulfationengehalte einer Anzahl von Laugen, die bei 50°, 75° und 100° dargestellt, auf 20° C abgekühlt und vom ausgeschiedenen Bodenkörper befreit wurden.

Tabelle 5.

Nr.	NaOH-Konzentration der auf 20° gekühlten Lauge in Mol/1 Lsg.	Versuchstemp. °C	Sr.-Konzentr. der auf 20°C gekühlten Lauge in Mol/1 Lsg.	SO_4-Konzentr. der auf 20°C gekühlten Lauge in Mol/1 Lsg.
12.	7.2051	50	0.0144	0.1416
13.	0.0967	75	0.0010	0.0027
14.	0.1955	„	0.0018	0.0038
15.	0.4894	„	0 0024	0.0065
16.	0.0944	„	0.0045	0.0105
17.	1.9633	„	—	0.0221
18.	4.6551	„	0.0056	0.0586
19.	7.4560	„	0.0083	0.1193
20.	0.0997	100	0.0007	0.0027
21.	0.1981	„	0.0009	0.0033
22.	0.4874	„	0.0021	0.0071
23.	0.9798	„	0.0022	0.0166
24.	1.9607	„	—	0.0239
25.	4.7332	„	0.0060	0.0639
26.	6.0905	„	0.0077	0.0702
27.	7.4031	„	—	0.1326
28a.	8.5564	„	0.0101	0.2124
29.	8.7586	„	0.0119	0.2125
30.	8.8460	„	0.0142	0.2138
31.	9.1259	„	0.0290	0.1582

Da sich das Strontiumhydroxyd auch aus den konzentrierteren Laugen als Oktohydrat ausscheidet, das an seiner Kristallform leicht erkennbar ist, so tritt dabei zugleich zwangsläufig infolge Wasserbindung eine, bei der geringen Menge des sich ausscheidenden $Sr(OH)_2 \cdot 8\,H_2O$ zwar nur geringe, aber doch merkliche Erhöhung

der Natriumhydroxydkonzentration ein, für deren Ausmaß in Tabelle 6 einige Beispiele angeführt sind. Die erste Spalte gibt die Natriumhydroxydkonzentration der heißen Lauge in g/100 ccm Lsg. an, umgerechnet auf die Bezugstemperatur von 20°, die zweite die als Differenz aus den Analysen vor und nach der Ausscheidung sich ergebende auskristallisierte Menge an $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ in Mol/1 Lsg., die dritte, die infolge der Bindung von Wasser durch $Sr(OH)_2$ aus den Werten der ersten Spalte berechneten Natriumhydroxydkonzentrationen, die vierte die für letztere gefundenen Werte.

Tabelle 6.

NaOH-Konz. in der heißen anfallenden Endlauge umger. auf 20°g/100 ccm Lsg	Ausgeschiedenes Sr $(OH)_2$ $8H_2O$ Mol/1 Lsg.	Infolge H_2O-Bindung berechneten NaOH-Konz. in g/100 ccm Lsg.	Gefundene NaOH.-Konz. der gekühlten Lauge in g/100 ccm Lsg.
18.88	0.0139	18.93	18.93
31.46	0.0180	31.59	31.56
34.05	0.0324	34.17	34.23
35.57	0.0285	35.68	35.593
35.57	0.0390	35.72	35.66

Was den Gehalt der kalten Endlauge an Sulfat anbetrifft, so ändert sich dieser gegenüber dem der heißen Lauge nur wenig; erst oberhalb einer NaOH-Konzentration von 8,4 Mol/1 tritt eine Erniedrigung gegenüber dem Sulfatgehalt der heißen Lauge um ca. 20% ein. Insgesamt steigt die Sulfatkonzentration mit der Natriumhydroxydkonzentration zunächst an, nimmt dann aber von einer Laugenkonzentration von etwa 8,8 Mol NaOH/1 wieder ab. Sie beträgt an diesem Maximalpunkte, der einer etwa 35,2%igen Lauge entspricht, 0,2 Mol SO_4/1, d. h. die Na_2SO_4-Moleküle betragen etwa 2,2% von sämtlichen gelösten Molekülen oder in 100 ccm Lauge sind neben 35,2 g NaOH 2,8 g Na_2SO_4 enthalten.

Technische Verwertbarkeit der Reaktion.

Die vorstehenden Untersuchungen haben gezeigt, daß man bei der Umsetzung von Natriumsulfat mit Strontiumhydroxyd bei guter Ausbeute ohne Schwierigkeit bis zu einer Konzentration von 36 g NaOH/100 ccm Lsg kommen kann. Bei Anwendung aequivalenter Mengen der beiden Komponenten verläuft die Umsetzung bis zu einer Ausgangskonzentration von etwa 7,5-fach normal, entsprechend ca 30 g NaOH in 100 ccm Lösung, praktisch vollständig. Beim Arbeiten bei höherer Temparatur (75—100°) ist der Umsatz nach etwa 5 Stdn. vollendet. Man erhält in diesem Falle eine Lauge, die ohne weiteres als technisch rein bezeichnet werden kann: sie enthält hächstens ca 0,53 g Na_2SO_4 und ca 0,11 g $Sr(OH)_2$ neben 29.7 g NaOH in 100 ccm Lösung. Der Bodenkörper besteht aus reinem Strontiumsulfat.

Bei höheren Ausgangskonzentrationen geht die Ausbeute erst langsam, dann rascher zurück. Die Konzentration der Endlauge nimmt dabei zunächst noch zu, erreicht mit ca 36 g NaOH/100 ccm bei einer Ausgangskonzentration von etwa 40% ein Maximum, und nimmt von da an ziemlich rasch ab. Mit der Laugenkonzentration nimmt ihr Gehalt an Strontium ein wenig zu, dafür nimmt aber ihr Sulfatgehalt bei den höheren Konzentrationen noch etwas ab.

Geht man bei dem Verfahren von den beiden Hydraten $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ und $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ ohne weiteren Wasserzusatz aus, so erhält man in glatter und rascher Umsetzung bei nahe quantitativer Ausbeute eine 24%ige (ca 6-fach normale) Natronlauge, die Strontium und Sulfat nur in Spuren enthält.

Will man zu höheren Laugenkonzentrationen gelangen, so setzt dies eine teilweise Entwässerung der Hydrate voraus. Verwendet man als Ausgangsmaterial Glaubersalz und wasserfreies Strontiumhydroxyd, so erhält man eine ca 35%ige Lauge, also beinahe das Maximum der überhaupt erreichbaren Laugenkonzentration; die Ausbeute beträgt in diesem Falle aber nur noch etwa 85%. Man könnte in einem zweiten Arbeitsgange durch Zusatz entsprechender Mengen Wasser zu dem von der Lauge abgetrennten Bodenkörper bei nahe quantitativer Ausbeute zu einer Lauge annähernd gleicher Konzentration gelangen. Einfacher dürfte es im technischen Betriebe jedoch sein, von Strontiumhydroxydoktohydrat $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ und wasserfreiem Natriumsulfat (Thenardit) unter Zusatz von soviel Wasser bezw. Glaubersalz auszugehen, daß dabei eine 35%ige Lauge entstehen kann. Bei einer Ausbeute von 98% würden nur etwa 2% des Ausgangsmaterials zu Verlust gehen.

Ökonomischer noch dürfte es im Hinblick auf die Regeneration des Strotiumhydroxyds aus dem Sulfat sein, von Glaubersalz und dem bei dieser Regeneration anfallenden wasserfreien Strontiumhydroxyd unter entsprechender Wasserzugabe auszugehen. Es ist hierbei ohne weiteres an die Hand gegeben, die Menge der Ausgangsmaterialien so zu bemessen, daß mit annähernd quantitativer Ausbeute je nach dem Zweck der Verwendung Laugen jeder beliebigen Konzentration bis 35 g NaOH/100 ccm erhalten werden können.

Die Umsetzung von Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd.

Die Untersuchungsmethode

war die gleiche wie bei der Umsetzung des Natriumsulfates mit Strontiumhydroxyd. Wo sich eine Variation derselben nötig machte, wird im folgenden besonders darauf hingewiesen.

Wie bereits in der Einleitung ausgeführt wurde, kompliziert sich die Umsetzung von Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd gegenüber der des Natriumsulfates dadurch, daß bei der Umsetzung eine neue Phase, der Strontiumsyngenit, $K_2SO_4 \cdot SrSO_4$, sich einschiebt, die für den Ablauf des Verfahrens von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Die Umsetzung aequivalenter Mengen Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd.

Die Ergebnisse der Versuche zur Umsetzung aequivalenter Mengen Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd, die also gemäß der Gleichung

$$(1)\quad K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = SrSO_4 + 2\,KOH$$

angesetzt wurden, finden sich in Tabelle 7. Der Teil a) derselben gibt die Konzentrationen an KOH bei den verschiedenen Versuchstemperaturen, umgerechnet auf 20° C, wieder. Da sich bei den 100° Versuchen bereits beim Abtrennen der Lauge vom Bodenkörper, namentlich bei den konzentrierteren Lösungen, große Mengen an Strontiumhydroxyd ausschieden, sind für diese Versuche nur die Konzentrationen in den auf 20° C gekühlten Laugen ermittelt worden und in Teil b) der Tabelle 7 und Fig 3 angegeben.

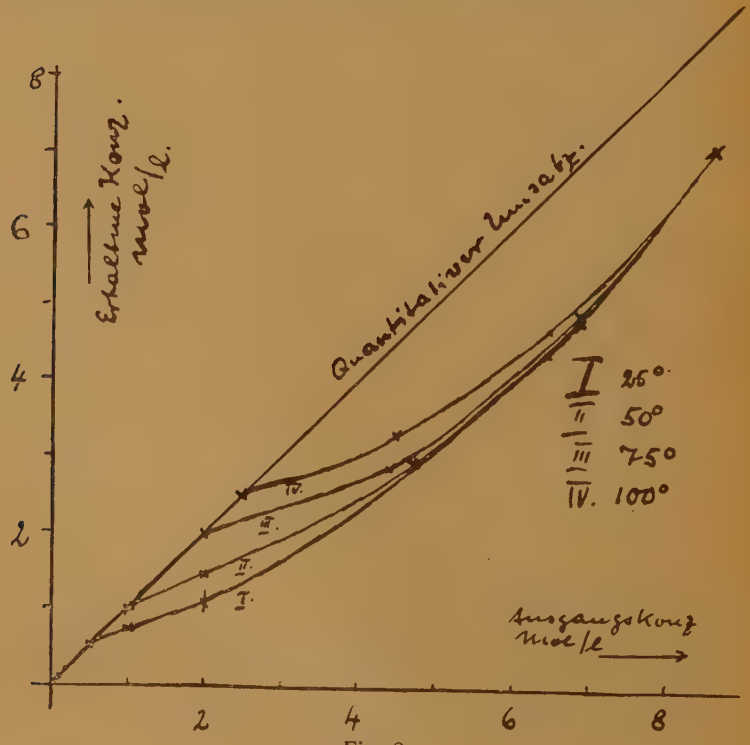

Fig. 3

Aus den Versuchen geht hervor, daß die Ausbeuten für alle Ausgangskonzentrationen mit der Temperatur zunehmen, jedoch wird vollständiger Umsatz auch bei höheren Temperaturen nur für kleinere Konzentrationen erreicht. Praktisch quantitativen Umsatz erzielt man bei 25° bis zu einer Ausgangskonzentration von etwa 0,5 Mol 1 Lsg., bei 50° bis zu einer solchen von etwa 1 Mol/1, bei 75° bis etwa 2 Mol 1 und endlich bei 100° bis zu ca 3,5 Mol/1 Lsg. Von diesen den quantitativen Umsatz bei der betr. Temperatur begrenzenden Konzentrationen an nimmt die Ausbeute bei weiterer Erhöhung der Ausgangskonzentration stark ab, durchläuft ein Minimum und steigt dann wieder an.

a.—

Tabelle 7.

	Ausgangs-Konz. ber. als KOH.		Temp.	Erhal. KOH-Konz. umger. f. 20°C		Ausbeute an KOH in %	Gesamtalkalität	Sr-Konz.	SO_4-Konz.	Rührzeit
	Mol 1 Lsg	g/100 ccm	°C	Mol/1	g/100 ccm		Aeq/1	Mol/1	Mol/1	(Std.)
1.	0.0998	0.5597	25	0 0960	0.5384	96.45	--	0 0053	0 0043	24
2.	„	„	50	0 0978	0.5486	98.26	0.1011	0.0033	0 0037	45
3.	0.0995	0.5582	100	0.0982	0 5508	98.41	0.1019	0.0038	0.0046	5
4	0.2002	1.1234	25	0.1875	1 0519	93 64	0.1922	0.0042	0.0080	24
5.	„	„	25	0.1914	1.0738	95 58	0.1967	0.0053	0.0064	50
6.	„	„	50	0 1940	1.0888	96.92	0.1987	0.0046	0.0062	25
7.	0.1998	1.1213	75	0.1956	1.0975	97.88	0.1990	0 0031	0.0066	90
8.	0.5016	2.8143	25	0.4228	2.3724	84.30	0.4498	0.0272	0.0073	4
9.	„	„	25	0.4385	2.4605	87.43	0.4655	0.0272	0.0069	5
10.	„	„	25	0.4658	2.6138	92.88	0.4830	0.0180	0 0091	24
11.	„	„	25	0.4807	2.6976	95.93	0.4888	0.0081	0.0141	100
12.	0.5011	2.8114	50	0.4916	2.7583	98.10	0.5008	0.0092	0.0096	25
13.	0.4987	2.7984	75	0.4834	2.7152	97.03	0.4911	0.0072	0.0120	0.25
14.	„	„	75	0.4859	2.7236	97.33	0.4925	0.0071	0.0150	1
15.	„	„	75	0.4866	2.7306	97.58	0.4936	0 0069	0.0100	80
16.	1.0034	5.6300	25	0.6294	3.5315	62.73	0.6544	0.0253	0 0082	10
17.	„	„	25	0.6953	3.9011	69.29	0.7194	0.0244	0.0073	75
18.	„	„	25	0.7358	4.1290	73.33	0.7359	0 0216	0 0077	130
19.	„	„	50	0.9849	5.5263	98.16	0 9956	0.0108	0.0188	70
20	0 9933	5.5733	75	0.9858	5.5316	99.25	0.9978	0 0124	0.0203	90
21.	1.9904	11.168	25	1.0528	5.9073	52.90	1 0655	0.0128	0.0117	50
22.	1 9959	11.199	25	1.0804	6.0615	54.13	1.0946	0.0141	0.0103	90
23.	„	„	25	1.0918	6.1264	54.71	1.1050	0.0135	0.0104	150
24.	2.0064	11.258	50	1.4807	8 3084	73 80	1.5223	0.0408	0.0081	60
25.	1.9652	11.027	75	1.8669	10 475	95.00	1.9400	0.0734	0.0151	4
26.	„	„	75	1 8976	10 647	96.56	1.9525	0.0549	0.0162	70
27.	„	„	75	1.8996	10.659	96.66	1.9342	0.0346	0.0175	160
28.	4.7606	26.712	25	2.9425	16.510	61.81	2.9535	0.0115	0.0239	120
29.	„	„	50	2.9724	16.678	62.44	3.0240	0 0470	0 0127	90
30.	4 5398	25.473	75	2 8814	16 167	63 47	3.2438	0 3370	0.0096	150
31.	6.4886	36.408	75	4 0511	22.731	66 55	4.3182	0.2514	0.0121	175
32.	6.9053	38.745	25	4.7407	26.601	68.66	4.7670	0.0213	0 0280	190
33.	„	„	50	4.8728	27.341	70.57	4.9293	0.0504	0.0143	310

b.— Analyse der Laugen nach Abkühlen auf 20°C und Abtrennen vom ausgeschiedenen Bodenkörper.

	Ausgangs-Konz. ber. als KOH.		Temp.	Erh. KOH-Konz. umger. f. 20°C.		Ausbeute an KOH in %	Gesamtalkalität	Sr-Konz.	SO_4-Konz.	Rührzeit
	Mol/1 Lsg.	g/100 ccm	°C	Mol/1	g/100 ccm		Aeq/1	Mol/1	Mol/1	(Std.)
25a	1.9652	11.027	75	1.8686	10 485	95 09	1 8771	0.0085	0.0141	4
27a	„	„	75	1.8843	10.573	95.89	1.8943	0.0068	0.0171	160
34.	„	„	100	1.9073	10.702	97.06	1.9138	0 0065	0.0350	4
35.	3.5060	19.672	100	3.4135	19.153	97.36	3.4204	0.0069	—	
30a	4.5398	25.473	75	2.9868	16.759	65.79	3 0014	0.0065	0.0099	150
36.	„	„	100	3.2927	18 476	72.53	3.3051	0.0062	0.0124	20
37.	6.4886	36.408	75	4.5562	25.565	70 22	4.5680	0.0118	0.0170	1
38.	„	„	75	4.5037	25.270	69.41	3.5416	0 0098	0.0141	2.75
39.	„	„	75	4.2054	23.597	64.81	4.2186	0.0133	0.0130	14
31a	„	„	75	4.1415	23.238	63.83	4.1505	0 0090	0.0123	175
40.	„	„	100	3.5403	19.865	54.56	3.5466	0.0063	0.0154	0.6
41.	„	„	100	3.5529	19.935	54.76	3.6050	0.0520	0 0125	1.5
42.	„	„	100	3.6503	20.481	56 26	3.6573	0 0070	0.0166	4
43.	„	„	100	3.7491	21.036	57.78	3.7550	0.0059	0.0172	7
44.	„	„	100	4.0423	22.683	62 30	4.0655	0.0137	0 0161	15
45.	8.6350	48.451	100	4.9672	27.877	57.52	4.9713	0.0041	0.0245	0.5
46.	„	„	100	5.0051	28.083	57.96	5.0073	0.0023	0.0248	14

Des weiteren zeigen die angewandten Rührzeiten, daß die Geschwindigkeit der Umsetzung bei niederen Temperaturen so klein ist, daß der Endzustand nicht in allen Fällen streng abgewartet werden konnte. Nur bei den Versuchen zur Erreichung höherer Konzentrationen, auf die es im Rahmen dieser Arbeit vornehmlich ankam, wurden die Rührzeiten so bemessen, daß tatsächlich der Endzustand erreicht war. Bei höheren Temperaturen, (vgl. etwa die Vers. 13—15, 25—27 in Tabelle 7 bei 75°) vollzieht sich der Umsatz in jedem Falle so schnell, daß der Endzustand in kurzer Zeit erreicht ist.

Faßt man die bei gleichen Temperaturen durchgeführten Versuche ins Auge, bei denen praktisch der Endzustand erreicht ist, so ergibt sich, daß es für jede unter 20 g KOH/100 ccm liegende Konzentration eine bestimmte Temperatur, bei der die Umsetzung im Sinne obiger Gleichung vollständig verläuft; je höher die Temperatur, umso höher die Konzentration, bei der noch quantitativer Umsatz stattfindet.

Es rührt dies daher, daß bei der Umsetzung von Strontiumhydroxyd mit Kaliumsulfat gemäß der Gleichung

$$2\,K_2SO_4 + 2Sr(OH)_2 = K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + Sr(OH)_2 + 2KOH$$

zunächst ein Doppelsalz $K_2SO_4 \cdot SrSO_4$, Syngenit, entsteht. Dieses Doppelsalz wird, wie weiter unten noch ausführlicher dargestellt

wird, in Berührung mit Kalilauge nicht weiter zersetzt, sobald diese eine bestimmte Konzentration erreicht hat. Je höher die Temperatur, umso höher liegt diese Konzentration. Sie erreicht bei der höchsten angewandten Temperatur von 100° ein Maximum von 20 g KOH/100 ccm, das nicht mehr überschritten werden kann.

Der Ablauf der Gesamtreaktion verläuft also in 2 Stufen gemäß der beiden Gleichungen:

a) $2K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + 2KOH$

b) $K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + Sr(OH)_2 = 2\ SrSO_4 + 2KOH,$

als deren Summe die obige Gleichung erscheint. Die erste Gleichung verläuft in jedem Falle quantitativ, während die zweite zu einem Gleichgewicht führt, das sich umso mehr nach rechts (zugunsten der KOH-Bildung) verschiebt, je höher die Temperatur ist und bei 100° bis zu einer Konzentration von ca 20 g KOH 100 ccm auch zur praktisch vollständigen Umsetzung des Syngenites führt.

In Tabelle 8 sind neben den gemäß der Gleichung (1) berechneten „Ausgangskonzentrationen" die Konzentrationen angeführt, die sich unter Berücksichtigung des Umstandes, daß in diesem Falle sich gemäß der Gleichung

$2K_2SO_4 + 2Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O = K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + 2KOH + 8H_2O + Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$

nur die Hälfte des angewandten Strontiumhydroxydes umsetzt, berechnet.

Tabelle 8.

Ausgangskonz. ber. aus KOH in		nach Gleichung der Syngenitbildung ber. KOH-Konz.		Ausbeute bei Syngenitbildung in % der Ausgangs-Konz.
Mol/l Lsg.	g/100 ccm Lsg	Mol/l Lsg.	g/100 ccm Lsg	
1.0034	5.6300	0.5222	2.9301	52.05
1.9852	11.027	1.0710	6.0094	54.50
1.9904	11.168	1.0883	6.1064	54.68
1.9956	11.196	1.0918	6.1260	54.69
4.5398	25.473	2.8327	15.894	62.40
4.7606	26.712	2.9822	16.7335	62.64
6.4887	36.408	4.5742	25.666	70.50
6.9053	38.745	4.9690	27.881	71.96
8.6356	48.451	7.0588	39.607	81.75

Aus der nach dieser Tabelle gefertigten Fig. 4, in der die Kurve I den Werten der ersten Spalte, die Kurve II denen der zweiten Spalte entspricht, kann man für die betreffenden Gebiete

für jede bei quantitativem Umsatz gemäß Gleichung (1) zu erwartende KOH-Konzentration die zugehörige Menge Kaliumhydroxyd ablesen, die man bei der zum Syngenit führenden Reaktion erhält. Das Verhältnis der zu einem bestimmten Abszissenwert gehörenden Ordinate der Kurven II und I gibt dann die Prozente Ausbeute an Kaliumhydroxyd an, wenn die Reaktion zur Syngenitbildung führt.

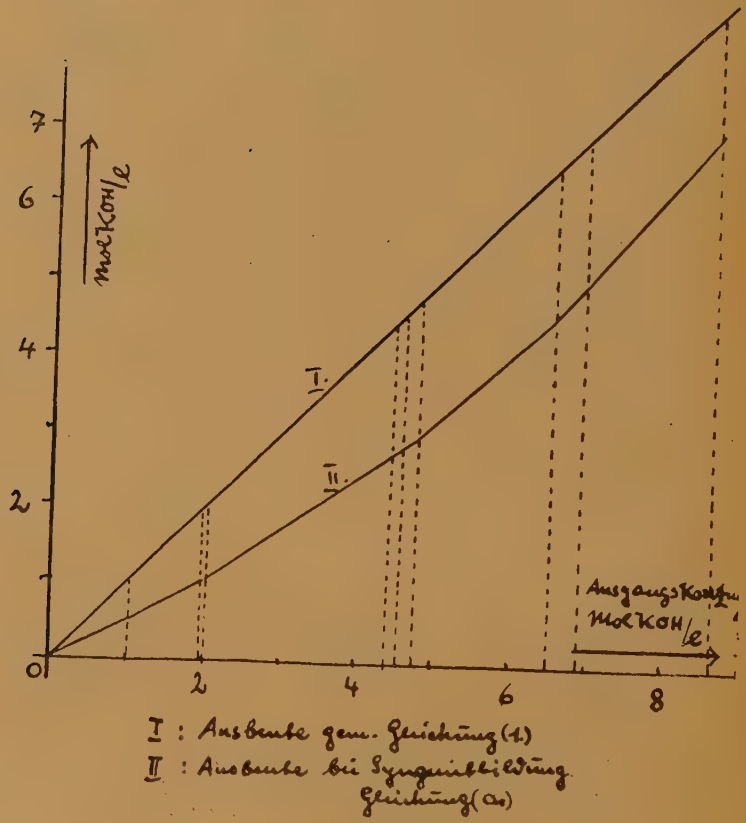

Fig. 4

Die Werte dieses Verhältnisses, ausgedrückt in Prozenten, sind in der dritten Spalte der Tabelle 8 wiedergegeben. Diese errechneten Werte der Kaliumhydroxydkonzentrationen wurden, wie es die Tabelle 9 zeigt, in der die einzelnen Versuche die Nummern tragen wie die korrespondierenden der Tabelle 7, tatsächlich erreicht.

Tabelle 9.

	Ausgangskonz. ber. als KOH in		Versuchstemp. °C	Erhaltene Ausbeute in % der Ausgangskonz.	nach Gleichg. der Syngenitbildung zu erwartende Ausbeute in % der Ausgangskonz.
	Mol/1 Lsg	g/100 ccm Lsg			
23.	1.9959	11.199	25	54.71	54.69
28.	4.7606	26.712	25	61.81	62.64
29.	„	„	50	62.44	62.64
30.	4.5398	25.473	75	63.47	62.40
31.	6.4886	36.408	75	70.22	70.50
32.	6.9053	38.745	25	68.66	71.96
33.	„	„	50	70.57	71.96

Besondere Hervorhebung erfordern die in Tabelle 7b unter Nr. 37—46 angeführten Versuche. Während im allgemeinen bei gegebener Versuchstemperatur naturgemäß durch Verlängerung der Rührzeit eine Annäherung an den Endzustand erzielt wird, die Konzentration an Kaliumhydroxyd und damit die Ausbeute sich also (z. B. wie in Vers. 8—11, 21—23, 25—27) bis zum Gleichgewicht steigert und dann konstant bleibt, zeigt sich bei den in Tabelle 10a noch einmal zusammengestellten Versuchen (Tab. 7, Vers. 37—39, 31a), — daß durch Verlängerung der Rührzeit eine Konzentrationsabnahme und damit eine scheinbare Ausbeuteverringerung bewirkt wird. Außerdem sind in Tabelle 10, Teil b) die Ergebnisse von einigen auf höhere Konzentrationen angelegten Versuchen wiedergegeben, bei denen die erreichten Werte weit unter denen für die Syngenitbildung liegen.

Tabelle 10.

Ausgangskonz. ber. als KOH		Vers. temp. °C	Erhaltene KOH-Konz. in der gekühlten Lauge	Ausbeute in % der Ausgangskonz.	Rührzeit (Std.)	Ausbeute bei Syngenitbildung in % d. Ausg.-Konz.
Mol/1	g/100 ccm					
			a.			
6.4886	36.408	75	25.565	70.22	1	70.50
„	„	75	25.270	69.41	2.75	„
„	„	75	23.597	64.81	14	„
„	„	75	23.238	63.83	175	„
			b.			
6.4886	36.408	100	19.865	54.56	0.5	70.50
„	„	100	19.935	54.76	1.5	„
„	„	100	20.481	56.26	4	„
„	„	100	21.036	57.78	7	„
„	„	100	22.683	62.30	15	„
8.6350	48.451	100	27.877	57.52	0.5	81.75
„	„	100	28.083	57.96	14	„

Da es ausgeschlossen ist, daß die Reaktion nach Erreichung des Syngenitgleichgewichtes ihre Richtung ändert, kann die Verminderung der Konzentration und damit das scheinbare Absinken der Ausbeute nur durch eine andere zunächst nicht berücksichtigte Ursache hervorgerufen werden. Eine Deutung der Erscheinung ergibt sich aus folgendem.

Nach der zum Syngenit führenden Reaktionsgleichung

$$2K_2SO_4 + 2Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O = K_2SO_4 + SrSO_4 + 2KOH + 8H_2O + Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$$

wird nur die Hälfte des eingeführten Strontiumhydroxyd-Oktohydrates verbraucht. Der Rest, also genau 50%, wurde bei der Berechnung als solches weiter existierend angenommen. Die bei niedrigeren Temperaturen und für kleinere Konzentrationen durchgeführten Versuche bestätigen dies. Anders bei den Versuchen mit höheren Konzentrationen und bei höheren Temperaturen. Hier findet offensichtlich eine Abgabe von Kristallwasser aus dem sich nicht mit umsetzenden Strontiumhydroxyd-Oktohydrat und damit eine Verdünnung der Lauge statt. Nach Lescoeur[1]) soll außer dem Oktohydrat $Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$ noch ein Monohydrat $Sr(OH)_2 \cdot H_2O$, nach Tschermak[2]) noch ein Hexahydrat $Sr(OH)_2 \cdot 6H_2O$ und ein Tetrahydrat $Sr(OH)_2 \cdot 4H_2O$ existieren. Es wurde deshalb für die Versuche mit höheren Konzentrationen berechnet, auf wieviel sich die zu erwartende KOH-Konzentration vermindern würde, wenn das an der Reaktion nicht unmittelbar beteiligte Strontiumhydroxyd-Oktohydrat zu $Sr(OH)_2$ entwässert wird. Die Rechnung ergab für eine Lauge, die bei vollständigem Umsatz der Ausgangsmaterialien eine Konzentration von 36,408 g bezw. 48,451 g KOH in 100 ccm Lösung hat, unter Berücksichtigung der Syngenitbildung und der Entwässerung des unverbrauchten Strontiumhydroxyd-Oktohydrates zu $Sr(OH)_2$ eine Endkonzentration, die nur **53,18** bezw. **55,02%** der bei vollständiger Umsetzung zu erwartenden beträgt.

Nach Tabelle 10a, Vers. 1—4, ist das Syngenitgleichgewicht bereits nach 1 Std. erreicht. Läßt man die Ausgangsmaterialien bei 75° länger miteinander reagieren, so geht die Kaliumhydroxydkonzentration mehr und mehr zurück; sie erreicht aber trotz etwa $7^1/_2$-tägigen Rührens nicht die für eine vollständige Entwässerung des neben dem Syngenit vorhandenen Strontiumhydroxydoktohydrates berechnete KOH-Konzentration von 3,4507 Mol/l (entsrp. 19,361 g KOH in 100 ccm), der eine scheinbare Ausbeute von 53,18% der Ausgangskonzentration entspricht, sondern eine solche von ca 64%.

1) Ann. chim. phys. (6) 19,66 (1890)
2) Monatsh. 33 (1912) 1087.

Es wird also entweder nur ein Teil des Oktohydrates allmählich entwässert, oder es existiert unter den beschriebenen Bedingungen noch ein anderes Hydrat des Strontiumhydroxydes. Nimmt man mit Tschermak die Existenz eines $Sr(OH)_2 \cdot 6H_2O$ an, so kommt man bei Annahme einer Bildung aus dem Oktohydrat im vorliegenden Falle zu einer Konzentration an KOH, die 64,6% von der „Ausgangskonzentration" beträgt. Der gefundene Wert von 63,83% kommt diesem Werte so nahe, daß die Annahme der Bildung eines Hexahydrates unter den angegebenen Bedingungen wohl begründet erscheint.

Anders bei den mit gleichem Ansatz aber bei 100° durchgeführten Versuchen, die Tabelle 10b wiedergibt. Offenbar ist hier nach etwa $^1/_2$ Stde bereits Syngenitbildung und Entwässerung zu $Sr(OH)_2$ eingetreten. Bei Verlängerung der Rührzeit nimmt die Ausbeute in normaler Weise weiter zu, es tritt also Syngenitzersetzung und damit Konzentrationserhöhung ein. Ganz analoges findet man bei den Versuchen mit der nächsthöheren Konzentration.

Die Umsetzung von Strontiumsyngenit mit Strontiumhydroxyd.

Angesichts der wichtigen Rolle, die nach den vorausgehenden Versuchen offensichtlich die Bildung von Strontiumsyngenit, $K_2SO_4 \cdot SrSO_4$, bei der Kaustifizierung des Kaliumsulfates durch Strontiumhydroxyd spielt, war es erforderlich, die Umsetzung des Syngenites mit Strontiumhydroxyd besonders zu untersuchen. Während die Umsetzung des Kaliumsulfates mit Strontiumhydroxyd zu Syngenit und Kalilauge bei allen Temperaturen praktisch vollständig verläuft, stellt sich bei der gemäß

$$K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + Sr(OH)_2 = 2SrSO_4 + 2KOH$$

sich vollziehenden Reaktion ein Gleichgewicht ein, das sich mit steigender Temperatur sehr stark nach rechts, also zugunsten der KOH-Konzentration verschiebt. Da die bei unseren diesbezüglichen Versuchen erzielten Ergebnisse sich gut entsprechenden bereits von Laue durchgeführten Versuchen anschließen, können wir uns hier auf die Wiedergabe einer kleinen Anzahl von Versuchen beschränken. Sie sind in Tabelle 11 und Figur 5 zusammengefaßt.

Der für die Untersuchungen verwendete Strontiumsyngenit wurde erhalten, indem Kaliumsulfat bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser bis zur Sättigung gelöst und in die Lösung langsam unter kräftigem Schütteln eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Strontiumchloridlösung, die einige Prozente mehr als die Hälfte der dem Kaliumsulfat aequivalente Strontiummenge enthielt, eingetragen wurde. Nach mehrtägigem Stehen des ausgefallenen

Niederschlages unter der Mutterlauge wurde dieser abgesaugt, mit 2%ger Kaliumsulfatlösung gewaschen und an der Luft getrocknet. Seine Zusammensetzung entsprach genau der Formel $K_2SO_4 . SrSO_4$

Wie in Tabelle 11 angegeben, stellt sich bei der Reaktion zwischen Syngenit und Strontiumhydroxyd ein Gleichgewicht ein, das in hohem Maße von der Temperatur abhängig ist. Jeder Temperatur ist eine bestimmte Kaliumhydroxydkonzentration zugeordnet, die nicht überschritten werden kann. Der Syngenit wird also immer nur soweit zersetzt, bis die Kalilauge eine bestimmte Konzentration, im folgenden als „Sättigungskonzentration" bezeichnet, erreicht hat.

Tabelle 11.

Temp. °C	KOH-Konzentration	
	Mol/1 Lsg	g/100 ccm Lsg
25	0.6063	3.402
50	1.424	7.99
75	2.792	15.67
100	3.385	19.00

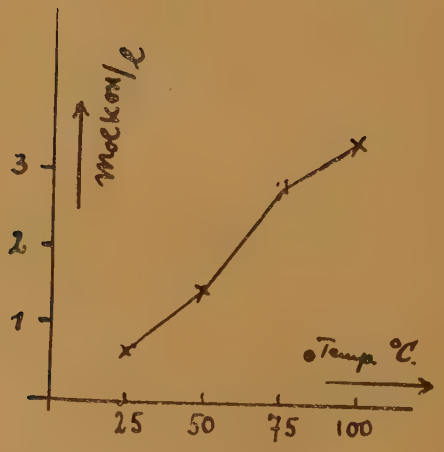

Fig. 5

Geht man also von Kaliumsulfat aus, so kann der zunächst gebildete Syngenit sich immer nur soweit weiter umsetzen, bis diese Sättigungskonzentration erreicht ist. Es kann infolgedessen auch vollständiger Umsatz nur erwartet werden, wenn die „Ausgangskonzentration" kleiner ist als die der entsprechenden Temperatur zugehörige Sättigungskonzentration. Die früher angeführten Versuche bestätigen dies in vollem Umfange.

Es versteht sich somit auch von selbst, daß bei der Kaustifizierung von Kaliumsulfat um so höhere Laugenkonzentrationen erhalten werden, je höher die Versuchstemperatur ist, und daß mit **quantitativer** Ausbeute in keinem Falle konzentriertere als 19%ige Kalilaugen erhalten werden können. Höhere Konzentrationen können immer nur auf Kosten der Ausbeute und nur bis zu dem Grade erhalten werden, der der Ueberführung des Kaliumsulfates in Syngenit entspricht.

Der Strontium- und Sulfatgehalt, der bei der Umsetzung anfallenden Kalilaugen.

Es bleibt noch übrig, über den Strontium- und Sulfatgehalt nähere Angaben zu machen. Wie Tabelle 12, in der die entsprechenden Analysendaten für hei höherer Temperatur dargestellte und auf 20° abgekühlte, 17—45 % ige Laugen angegeben sind, zeigt, ist sowohl der Strontium- als auch der Sulfatgehalt bei allen Konzentrationen nur gering. Er beträgt im Mittel nur etwa 0.005 Mol/Lsg. und 0.009 Mol/SO_4 im Liter. Das sind, als $Sr(OH)_2$ bezw. K_2SO_4 berechnet, und in Prozenten des gelösten KOH ausgedrückt, in einer 20 % igen Lauge rund 0,3% $Sr(OH)_2$ und 0,7 % K_2SO_4, in einer 40 % igen Lauge 0.15 % $Sr(OH)_2$ und 0,35% K_2SO_4. Die Laugen können also ohne weiteres als technisch rein bezeichnet werden.

Tabelle 12.

Erhaltene KOH-Konzentration in		Sr-Konzentration der kalten Lauge	SO_4-Konzentration der kalten Lauge
Mol/1 Lsg	g/100 ccm Lsg	Mol/1	Mol/1
2.9868	16.8	0.00323	0.00493
3.2812	18.4	0.00447	0.00523
3.5435	19.9	0.00444	0.00840
4.0423	22.6	0.00686	0.00804
5.0125	28.1	0.00281	0.0114
6.5154	36.6	0.00431	0.01935
7.0693	39.7	0.00690	0.01525
7.9909	44.8	0.0124	0.00694

Die technische Verwertbarkeit des Verfahrens.

Die vorstehenden Untersuchungen haben gelehrt, daß man bei der Kaustifizierung des Kaliumsulfates mit praktisch quantitativer Ausbeute nicht über eine Konzentration von rund 20 g KOH in 100 ccm gelangen kann. Wohl ist es möglich, erheblich konzentriertere Lösungen (vgl. etwa Versuch 32, 33, 45, 46, in Tabelle 7) zu gewinnen, aber doch nur unter starkem Rückgang (bis auf 50%) der Ausbeuten. Die Versuche lassen jedoch zugleich auch einen Weg voraussehen, auf dem es möglich ist, bei **vollständigem** Umsatz des Ausgangsmaterials Laugen beliebig hoher Konzentration darzustellen. Es wird dies dadurch möglich, daß man die Reaktion in zwei Stufen sich abspielen läßt, die durch die bei den Gleichungen

$$2K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + 2KOH \text{ und}$$

$$K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + Sr(OH)_2 = 2SrSO_4 + 2KOH$$

versinnbildlicht werden, deren Summe gleich ist der Bruttogleichung

$$2K_2SO_4 + 2Sr(OH)_2 = 2SrSO_4 + 4KOH.$$

Man läßt also zunächst bei 100° Katiumsulfat sich mit der halben Menge Strontiumhydroxyd, die zu vollständigem Umsatz erfordorlich wäre, umsetzen, wobei man die Mengen des Ausgangsmaterials so bemißt, daß unter Bildung von Syngenit eine etwa 20%ige Kalilauge entsteht. Der Umsatz erfolgt in kurzer Zeit quantitativ. Sodann führt man nach Abtrennung der Kalilauge den Umsatz des entstandenen Syngenites mit gleichen Mengen Strontiumhydroxyd herbei. Bemißt man hierbei die Mengen der sich umsetzenden Stoffe wieder so, als einer höchstens 20%igen Lauge entspricht, so geht auch dieser Umsatz quantitativ vonstatten.

Die so erhaltene 20%ige Kalilauge läßt sich nun durch Zusatz entsprechender Mengen Kaliumsulfat und Strontiumhydroxyd gemäß der zum Syngenit führenden Gleichung

$$2K_2SO_4 + Sr(OH)_2 = K_2SO_4 \cdot SrSO_4 + 2KOH$$

auf jede belibig hohe Konzentration bringen. Der dabei erhaltene Syngenit geht in dem Prozess zurück, um von neuem zersetzt zu werden, und so fort.

Tabelle 13.

Konzentration der Ausgangslauge in g/100 ccm	Erwünschte KOH-Konzentration in g/100 ccm	Durch Anreichung erhalten KOH-Konzentration in g/100 ccm
20.8	36 68	36 61
18.9	39.75	39.66
21.0	45.15	44.84

In Tabelle 13 sind einige Versuche dargestellt, in denen Laugen niedrigerer Konzentration durch Umsatz von K_2SO_4 und $Sr(OH)_2$ bei quantitativer Ausbeute auf Konzentrationen bis 45g KOH/100 ccm gebracht wurden.

Die Verwertbarkeit des Verfahrens für den technischen Betrieb scheint damit erwiesen. Es dürfte keine Schwierigkeit bereiten, unter vollständiger Ausnutzung der Ausgangsmarerialien neben reinem Strontiumsulfat Laugen jeder gewünschten Konzentration in technisch reinem Zustande zu gewinnen. —

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß bei der Kaustifizierung von Natriumsulfat mit Strontiumhydroxyd in direktem Umsatz und bei nahezu quantitativer Ausbeute Laugenkonzentrationen bis zu 35g/100 ccm erhalten werden können. Als maximale Konzentration kann eine solche von 36g/100 ccm erhalten werden, jedoch nur unter merklichem Rückgang der Ausbeute. Bei zu noch höheren Konzentrationen angelegten Versuchen geht die Ausbeute sehr rasch zurück, ohne daß höhere Konzentrationen erreicht werden können.

Bei der Umsetzung von Kaliumsulfat mit Strontiumhydroxyd gelangt man bei quantitativem Umsatz der Ausgangsmaterialien bis zu Laugenkonzentrationen von 19g KOH/100 ccm. Höhere Konzentrationen sind nur auf Kosten der Ausbeute erreichbar. Indem die Darstellung der Kalilauge in zwei Stufen zerlegt wird, gelangt man unter vollständiger Ausnutzung der Ausgangsmaterialien zu Lösungen beliebig hoher Konzentration.

Beide Verfahren liefern technisch reine Laugen und es dürfte keine Schwierigkeiten bereiten, die Kaustifizierung beider Sulfate im technischen Betriebe glatt durchzuführen.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. C. Tubandt und Herrn Dr. habil H. Stamm, danke ich aufrichtig für ihre Anregung und Unterstützung. Herrn Professor Dr. K. Ziegler möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank für sein wohlwollendes Entgegenkommen aussprechen.

Lebenslauf.

Am 21. Mai 1913 wurde ich, Ulrich Kroker, evangelischer Konfession und deutscher Staatsangehörigkeit, als Sohn des Telegrapheninspektors Max Kroker in Halle (Saale) geboren. Nach Besuch der Privatschule von Prof. Zander in Halle wurde ich Ostern 1922 in die Sexta der Städtischen Oberrealschule aufgenommen, wo ich Ostern 1931 die Reifeprüfung ablegte. Im Anschluß daran widmete ich mich dem Studium der Naturwissenschaften bis Ostern 1933 an der Universität Halle, danach in Innsbruck, um mich im Wintersemester 1933/34 in Halle dem Studium der Chemie zuzuwenden. Nach Ablegen des Verbandsexamens begann ich im Dezember 1936 mit vorliegender Promotionsarbeit.